

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-094806

(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
B05D 5/06
B05D 7/24

(21)Application number : 06-258779

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1994

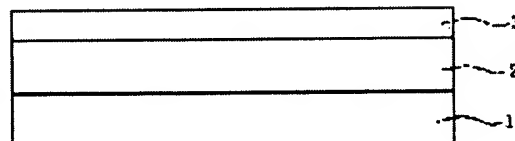
(72)Inventor : YAMASHITA NATSUKO
NAKAMURA NORINAGA

(54) OPTICAL FUNCTIONAL FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an optical functional film having low refractive index layer by using a resin formed by coating, and to form the low refractive index layer to be sufficiently thin and have enough scratching resistance, sufficiently low refractive index and enough transparency.

CONSTITUTION: On a transparent base film 1, a low refractive index layer 3 having <1.60 , preferably ≤ 1.45 refractive index which is a thin film of $\leq 200\text{nm}$ film thickness and has scratching resistance is formed with one or more layers 2 interposed. The layer 3 is formed by applying a resin compsn. which is soluble with a solvent. This resin compsn. consists of 100 pts.wt. of fluorine-contg. copolymers having 60 to 70wt.% fluorine prepared by copolymn. of a monomer compsn. containing 30 to 90wt.% vinylidene fluoride and 5 to 50wt.% hexafluoropropylene, and 30 to 150 pts.wt. polymerizable compd. having ethylene-type unsatd. groups. As for the layers 2, the layer directly in contact with the low refractive index layer 3 has higher refractive index than the refractive index of the low refractive index layer 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3592765

[Date of registration] 03.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 9 4 8 0 6

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 12 日

(51) Int. Cl. [°]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G02B 1/11				
B05D 5/06		F 7415-4F		
7/24	302	L 7415-4F		
			G02B 1/10	A

審査請求 未請求 請求項の数 25 F D (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 2 5 8 7 7 9

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 9 月 28 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 8 9 7

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 山下 夏子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 中村 典永

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

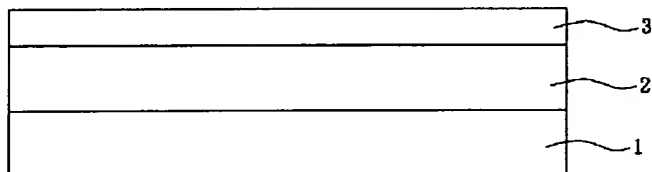
(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦

(54) 【発明の名称】 光学機能性フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 樹脂を用いた低屈折率層を塗布により形成した光学機能性フィルムの製造において、光学機能性フィルムに形成される低屈折率層を、十分な薄膜とし、十分な耐擦傷性を持ち、屈折率を十分に低い値とし、十分な透明とした光学機能性フィルム及びその製造方法を提供する。

【構成】 本発明のタイプ I の光学機能性フィルムは、透明基材フィルム 1 上に、1 層以上からなる他の層 2 を介して、フッ化ビニリデン 30 ~ 90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5 ~ 50 重量% を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60 ~ 70 重量% であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を含む重合性化合物 30 ~ 150 重量部からなる溶剤溶解性の樹脂組成物が塗布により、膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ耐擦傷性が付与された屈折率 1.60 未満、好ましくは 1.45 以下の低屈折率層 3 が形成されている。他の層 2 のうち、低屈折率層 3 に直接接する層は、低屈折率層 3 の屈折率よりも高い屈折率を有する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 透明基材フィルム上に、

(2) 1 層以上からなる他の層を介して、

(3) フッ化ビニリデン 30～90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5～50 重量% を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60～70 重量% であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30～150 重量部からなる樹脂組成物を用いて、膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ耐擦傷性が付与された屈折率 1.60 未満

の低屈折率層が形成されており、
(4) 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、前記低屈折率層の屈折率よりも高い屈折率を有することを特徴とする光学機能性フィルム。

【請求項 2】 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、主として熱硬化性樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂からなることを特徴とする請求項 1 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 3】 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、透明基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 4】 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、微粒子及びバインダー樹脂を含み、該層の屈折率が 1.60 以上であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 5】 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、該低屈折率層との界面から該他の層の内部にかけて屈折率 1.60 以上の微粒子が極在化して固定されていることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 6】 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、該低屈折率層との界面から該他の層の内部にかけて屈折率 1.60 以上の微粒子が極在化して固定されており、且つ前記微粒子が存在していない部分の他の層の屈折率は、1.60 未満であることを特徴とする請求項 5 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 7】 前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、該低屈折率層との界面から該他の層の内部にかけて屈折率 1.60 以上の微粒子が極在化して固定されており、且つ前記微粒子が存在していない部分の他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 8】 前記低屈折率層との界面から他の層の内部にかけて極在化して固定されている屈折率 1.60 以上の微粒子は、その光学膜厚が、 $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$) の微粒子層を形成していることを特徴とする請求項 5、6 又は 7 記載の光学機能性フィルム。

2

【請求項 9】 前記他の層のうちの一つの層が、透明基材フィルムと接する接着剤層であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 10】 前記光学機能性フィルムの光学機能が反射防止能であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 11】 前記光学機能性フィルムの最表面に微細な凹凸が形成されていることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の光学機能性フィルム。

【請求項 12】 (1) 透明基材フィルム上に、直接又は他の層を介して、

(2) 樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(3) 得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーし、

(4) 得られたフルキュアー又はハーフキュアーされた塗膜上に、フッ化ビニリデン 30～90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5～50 重量% を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60～70 重量% であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30～150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満の塗膜を形成し、

(5) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項 13】 (1) 工程紙上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(2) 前記工程で得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をハーフキュアー又はフルキュアーさせ、

(3) 得られたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上又は透明基材フィルム上の何れか一方に接着剤層を形成し、

(4) 前記接着剤層を介して、工程紙上の塗膜側を内側にして工程紙と透明基材フィルムをラミネートした後、該工程紙を剥離し、

(5) 前記透明基材フィルム上に形成されたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上に、フッ化ビニリデン 30～90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5～

10

20

30

40

50

50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60~70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30~150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の塗膜を形成し、

(6) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項14】 (1) 工程紙上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(2) 一方、透明基材フィルムを用意し、前記工程紙上の塗膜側を内側にして工程紙と透明基材フィルムをラミネートし、

(3) 得られたラミネート物をハーフキュアー又はフルキュアーさせた後、前記工程紙を剥離し、

(4) 前記透明基材フィルム上に形成されたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上に、フッ化ビニリデン30~90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5~50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60~70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30~150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の塗膜を形成し、

(5) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項15】 (1) 工程紙上に、フッ化ビニリデン30~90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5~50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60~70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30~150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の塗膜を形成し、

(2) 得られた塗膜を未硬化状態のまま、又は塗膜を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーさせ、

(3) 得られた塗膜上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よ

りも高い、樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(4) 前記工程で得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜の硬化も含めフルキュアーさせ、

(5) フルキュアーされた工程紙上に形成された塗膜上、又は別に用意した透明基材フィルム上の何れか一方に接着剤層を形成し、

(6) 前記接着剤層を介して、工程紙上の塗膜側を内側にして工程紙と透明基材フィルムをラミネートした後、工程紙を剥離することを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項16】 (1) 工程紙上に、フッ化ビニリデン30~90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5~50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60~70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30~150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の塗膜を形成し、

(2) 得られた塗膜を未硬化状態のまま、又は塗膜を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーさせ、

(3) 得られた塗膜上に、樹脂組成物の屈折率が最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(4) 一方、透明基材フィルムを用意し、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上の塗膜を内側にしてラミネートし、

(5) 得られたラミネート物に対して、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って他の塗膜を含めてフルキュアーさせた後、工程紙を剥離することを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項17】 前記樹脂組成物の屈折率が最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも高い樹脂組成物は、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であることを特徴とする請求項12、13、14、15又は16記載の光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項18】 (1) 工程紙上に、溶剤で希釈した低屈折率樹脂組成物を用いて塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の低屈折率層を形成し、

(2) 得られた低屈折率層を未硬化状態のまま、又は低屈折率層を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってハーフキュアー又はフルキュアーさせ、

(3) 得られた低屈折率層上に、屈折率1.60以上の

10

20

30

40

50

微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、

(4) 得られた微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を形成し、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って、この塗膜を他の塗膜の硬化も含めてフルキュアーし、

(5) 得られた工程紙に形成されたフルキュアーされた樹脂層上に接着剤層を形成するか、又は別に用意した透明基材フィルムに接着剤層を形成して、

(6) 前記接着剤層を介して、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上に形成された樹脂層を内側にしてラミネートした後、工程紙を剥離することを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項19】 (1) 工程紙上に、溶剤で希釈した低屈折率樹脂組成物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200 nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の低屈折率層を形成し、

(2) 得られた低屈折率層を未硬化状態のまま、又は低屈折率層を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってハーフキュアー又はフルキュアーさせ、

(3) 得られた低屈折率層上に、屈折率1.60以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、

(4) 一方、透明基材フィルム上に樹脂を主体とする塗膜を形成し、

(5) 前記工程紙上に形成された低屈折率層及び微粒子層と、前記透明基材フィルム上の樹脂層が接するように工程紙と透明基材フィルム両者を圧着してラミネートすることにより、微粒子層を樹脂層中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、

(6) 得られたラミネート物に対して加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って他の塗膜の硬化も含めてフルキュアーし、次いで工程紙を剥離して低屈折率層及び高屈折率微粒子層を転写することを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項20】 (1) 工程紙上に、溶剤で希釈した低屈折率樹脂組成物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200 nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の低屈折率層を形成し、

(2) 得られた低屈折率層を未硬化状態のまま、又は低屈折率層を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってハーフキュアー又はフルキュアーさせ、

(3) 得られた低屈折率層上に、屈折率1.60以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、

(4) 得られた微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を形成し、

(5) 別に透明基材フィルムを用意し、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上に形成された樹脂層を内側にしてラミネートし、

(6) 得られたラミネート物に対して、加熱処理及び／

又は電離放射線処理を行って他の塗膜の硬化も含めてフルキュアーし、次いで工程紙を剥離することを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項21】 前記低屈折率樹脂組成物は、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物であることを特徴とする請求項18、19又は20記載の光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項22】 (1) 工程紙上に、屈折率1.60以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、

(2) 一方、透明基材フィルム上に、樹脂を主体とする塗膜を形成し、

(3) 前記工程紙上に形成された上記微粒子層と、前記透明基材フィルム上に形成された樹脂層が接するように前記工程紙と前記透明基材フィルムを圧着してラミネートすることにより、微粒子層を樹脂層中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、

(4) 得られたラミネート物に対して加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってこの塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーし、

(5) 得られたフルキュアー又はハーフキュアーされたラミネート物から工程紙を剥離して微粒子層を透明基材フィルムに転写し、

(6) 転写された層上に、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200 nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満の塗膜を形成し、

(7) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項23】 (1) 工程紙上に、屈折率1.60以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、

(2) 得られた工程紙上に形成された前記微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を前記微粒子層の膜厚以上となるように形成して、前記微粒子層を該塗膜中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って、ハーフキュアー又はフルキュアーし、

(4) 得られたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上に接着剤層を形成するか、又は別に用意した透明

基材フィルムに接着剤層を形成し、

(5) 前記接着剤層を介して、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上に形成された樹脂層を内側にしてラミネートした後、該工程紙を剥離して樹脂層及び微粒子層を透明基材フィルムに転写し、

(6) 転写された層上に、フッ化ビニリデン 30~90 重量%及びヘキサフルオロプロピレン 5~50 重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60~70 重量%であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30~150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜で且つ屈折率 1.60 未満の塗膜を形成し、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜も含めてフルキュアーさせることを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項 24】 (1) 工程紙上に、屈折率 1.60 以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600$ nm) となるように形成し、

(2) 得られた工程紙上に形成された前記微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を前記微粒子層の膜厚以上となるように形成して、前記微粒子層を該塗膜中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、

(3) 別に透明基材フィルムを用意し、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上の塗膜を内側にしてラミネートし、

(4) 前記ラミネート物に対して加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をハーフキュアー又はフルキュアーした後、工程紙を剥離して樹脂層及び微粒子層を透明基材フィルム上に転写し、

(5) 転写された層上に、フッ化ビニリデン 30~90 重量%及びヘキサフルオロプロピレン 5~50 重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60~70 重量%であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30~150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜で且つ屈折率 1.60 未満の塗膜を形成し、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜も含めてフルキュアーさせることを特徴とする光学機能性フィルムの製造方法。

【請求項 25】 前記、樹脂を主体とする塗膜は、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも高い樹脂組成物からなるものであることを特徴とする請求項 18、19、20、21、22、23 又は 24 記載の光学機能性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低屈折率層を塗布により形成できる樹脂を用いて、最表面に低屈折率層を形成した光学機能性フィルム及びその製造方法に関する。特に、本発明の光学機能性フィルムは反射防止機能を有し、該光学機能性フィルムは偏光板、液晶表示装置に有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、紫外線遮断効果、帯電防止効果、反射防止効果等の特定の性質を有する機能性超微粒子が分散された透明樹脂組成物を透明プラスチック基材フィルムに塗布して機能性塗膜を形成することにより、紫外線遮断性、帯電防止性又は反射防止性等の機能が付与された透明機能性フィルムを製造することが知られている。特に、反射防止フィルム等の光学機能性フィルムにおいては、最表面層には低屈折率層を設けることが従来行われている。

【0003】 従来、光の反射防止技術には、例えば、次のような技術があった。すなわち、ガラスやプラスチック表面に反射防止塗料を塗布する方法、ガラス等の透明基板の表面に膜厚 0.1 μ m 程度の MgF₂ 等の極薄膜や金属蒸着膜を設ける方法、プラスチックレンズ等のプラスチック表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工し、その上に蒸着により SiO₂ や MgF₂ の膜を形成する方法、電離放射線硬化型樹脂の硬化膜上に低屈折率の塗膜を形成する方法があった。

【0004】 前記ガラス上に形成された膜厚 0.1 μ m 程度の MgF₂ の薄膜をさらに説明する。入射光が薄膜に垂直に入射する場合に、特定の波長を λ とし、この波長に対する反射防止膜の屈折率を n_0 、反射防止膜の厚みを h 、および基板の屈折率を n_g とすると、反射防止膜が光の反射を 100% 防止し、光を 100% 透過するための条件は、次の式 (1) および式 (2) の関係を満たすことが必要であることは既に知られている (サイエンスライブラリ 物理学 = 9 「光学」 70~72 頁、昭和 55 年、株式会社サイエンス社発行)。

【0005】

【数 1】

$$n_0 = \sqrt{n_g} \quad \text{式 (1)}$$

$$n_0 h = \lambda_0 / 4 \quad \text{式 (2)}$$

ガラスの屈折率 n_g は約 1.5 であり、MgF₂ 膜の屈折率 n_0 は 1.38、入射光の波長 λ_0 は 5500 Å (基準) と既に知られているので、これらの値を前記式 (2) に代入すると、反射防止膜の厚み h は約 0.1 μ m が最適であると計算される。

【0006】 前記式 (1) によれば、光の反射を 100% 防止するためには、上層塗膜の屈折率がその下層塗膜の屈折率の約平方根の値になるような材料を選択すれば

よいことが分かり、このような原理を利用して、上層塗膜の屈折率を、その下層塗膜の屈折率よりも若干低い値として光の反射防止を行なうことが従来行なわれていた。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】 反射防止フィルム等の光学機能性フィルムの最表面に、樹脂の塗布により低屈折率層を設ける場合には、前記条件を満たすような十分に薄い薄膜を形成することが困難であり、得られた低屈折率層の塗膜は耐擦傷性が十分でなく、しかも、十分に低い低屈折率とすること、十分な透明度とすることは困難であり、これら全ての条件を満足するものは従来存在していなかった。

【 0 0 0 8 】そこで、本発明は、樹脂の塗布により低屈折率層を形成した光学機能性フィルムの製造において、その低屈折率層を十分な薄膜とすることができ、十分な耐擦傷性を持ち、その屈折率を十分に低い値とすることができ、得られる光学機能性フィルムを十分な透明とすることができる光学機能性フィルム及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

光学機能性フィルム：本発明の光学機能性フィルムには、タイプⅠとタイプⅡがある。

【 0 0 1 0 】本発明のタイプⅠの光学機能性フィルムは、透明基材フィルム上に、1層以上からなる他の層を介して、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物を用いて、膜厚200nm以下の薄膜であって且つ耐擦傷性が付与された屈折率1.60未満の低屈折率層が形成されており、前記他の層のうち、前記低屈折率層に直接接する層は、前記低屈折率層の屈折率よりも高い屈折率を有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】また、本発明のタイプⅡの光学機能性フィルムは、前記本発明のタイプⅠの光学機能性フィルムにおける、他の層のうち、低屈折率層に直接接する層が、該低屈折率層との界面から該他の層の内部にかけて屈折率1.60以上の微粒子が極在化して固定されていることを特徴とする。本発明のタイプⅡの光学機能性フィルムは、上記特徴に加えて、前記微粒子が極在化して固定されていない部分の他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率であることが望ましい。

【 0 0 1 2 】本発明の光学機能性フィルムのタイプⅠ及びタイプⅡにおいては、低屈折率層が、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有

共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物を用いて形成されているので、特に、そのフッ素含有共重合体中においてヘキサフルオロプロピレン5～50重量%のモノマー成分を含んでいるので、この樹脂組成物の塗布により形成される低屈折率層において1.45以下の低屈折率を実現することができ、また、特に、そのフッ素含有共重合体中においてフッ化ビニリデン30～90重量%のモノマー成分を含んでいるため、得られる樹脂組成物の溶剤溶解性が増し、塗布適性が良好となり、その膜厚を反射防止に適した200nm以下の薄膜とすることができる。さらに、塗布される樹脂組成物中に、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部が含まれているため、得られる塗膜は耐擦傷性の機械的強度の優れたものとなる。また、各樹脂成分は透明性が高いため、これらの成分を含有した樹脂組成物を用いて形成された低屈折率層は、透明性に優れている。

【 0 0 1 3 】図1は本発明のタイプⅠの光学機能性フィルムの断面図である。その光学機能性フィルムは、透明基材フィルム1上に、主として樹脂からなる他の層2が塗布により形成されており、さらに、この他の層2の上に、前記した低屈折率層用の溶剤溶解性の樹脂組成物が塗布されて、膜厚200nm以下の薄膜の屈折率1.60未満（好ましくは1.45以下）の低屈折率層3を形成している。

【 0 0 1 4 】本発明のタイプⅠの光学機能性フィルムは、接する空気から光学機能性フィルムの内部に至るまで、空気層（屈折率1.0）、低屈折率層3（屈折率1.60未満、好ましくは、1.45以下）、他の層2（屈折率1.60以上）、透明基材フィルム1（他の層2より低い屈折率）となっているので、効率のよい反射防止を行うことができる。他の層2の屈折率が透明基材フィルム1の屈折率よりも高く構成されることが望ましく、このような場合には、透明基材フィルム1と他の層2との間の界面における反射を防止する効果がさらに付加される。

【 0 0 1 5 】図2及び図3は本発明のタイプⅡの光学機能性フィルムの断面図を示す。図2及び図3の光学機能性フィルムは、図1の本発明のタイプⅠの光学機能性フィルムにおいて、透明基材フィルム1上に塗布された他の層2の表面から内部にかけて形成された微粒子層4が存在している点において相違しており、その他の構成は本発明のタイプⅠの光学機能性フィルムと同じである。本発明のタイプⅡの光学機能性フィルムにおいて、微粒子層4は、各微粒子7自身の結着力により、或いは微粒子7が完全に埋没されない程度の量のバインダー樹脂の結着力により相互に結着されて形成されている。図2は、特に、微粒子層4が他の層2中に完全に埋没されている場合であり、図3は、特に、微粒子層4が他の層2に完全に埋没されておらず、その一部が露出している場

合である。

【 0 0 1 6 】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムは、その機能は前記のタイプIとほぼ同様であるが、微粒子層4が挿入されているので、微粒子7を樹脂中に均一に分散させるよりも微粒子7の機能を高めることができ、また、微粒子層4を極在化して固定させているので、特に微粒子7として高屈折率微粒子を使用し、低屈折率層3と接する周辺に極在化させたときには、反射防止効果が高まる利点がある。

【 0 0 1 7 】本発明のタイプI及びタイプIIの光学機能性フィルムの最表面には、微細な凹凸が形成されていてもよく、このような場合には、光学機能性フィルムに、反射防止効果及び防眩効果をさらに高める機能が付与される。

【 0 0 1 8 】低屈折率層：本発明の光学機能性フィルムの低屈折率層に使用される樹脂組成物について、次に詳述する。

【 0 0 1 9 】本発明において用いられる低屈折率層用の樹脂組成物は、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物であることを特徴とする。この樹脂組成物を用いて、膜厚200nm以下の薄膜であって且つ耐擦傷性が付与された屈折率1.40未満（好ましくは1.45以下）の低屈折率層を形成する。

【 0 0 2 0 】この低屈折率層に用いられる前記フッ素含有共重合体は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを含有するモノマー組成物を共重合することによって得られる共重合体であり、当該モノマー組成物における各成分の割合は、フッ化ビニリデンが30～90重量%、好ましくは40～80重量%、特に好ましくは40～70重量%であり、またヘキサフルオロプロピレンが5～50重量%、好ましくは10～50重量%、特に好ましくは15～45重量%である。このモノマー組成物は、さらにテトラフルオロエチレンを0～40重量%、好ましくは0～35重量%、特に好ましくは10～30重量%含有するものであってもよい。

【 0 0 2 1 】また、このフッ素含有共重合体を得るためのモノマー組成物は、本発明の目的および効果が損なわれない範囲において、他の共重合成分が、例えば、20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で含有されたものであってもよい。ここに、当該他の共重合成分の具体例としては、例えばフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロエチレン、3-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロ

プロピレン、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、 α -トリフルオロメタクリル酸などのフッ素原子を含有する重合性モノマーを挙げることができる。

【 0 0 2 2 】このようなモノマー組成物から得られるフッ素含有共重合体は、そのフッ素含有割合が60～70重量%であることが必要であり、好ましいフッ素含有割合は62～70重量%、特に好ましくは64～68重量%である。

【 0 0 2 3 】このフッ素含有共重合体は、特にそのフッ素含有割合が上述の特定の範囲であることにより、後述の溶剤に対して良好な溶解性を有する。また、本発明の光学機能性フィルムに使用されるフッ素系樹脂組成物は、このようなフッ素含有共重合体を成分として含有することにより、種々の基材に対して優れた密着性を有し、高い透明性と低い屈折率を有すると共に十分に優れた機械的強度を有する薄膜を形成するので、基材の表面の耐傷性などの機械的特性を十分に高いものとしてでき、反射防止膜形成にきわめて好適である。

【 0 0 2 4 】このフッ素含有共重合体は、その分子量がポリスチレン換算数平均分子量で5000～20000、特に10000～100000であることが好ましい。このような大きさの分子量を有するフッ素含有共重合体を用いることにより、得られるフッ素系樹脂組成物の粘度が好適な大きさとなり、従って、確実に好適な塗布性を有するフッ素系樹脂組成物とすることができる。

【 0 0 2 5 】さらに、フッ素含有共重合体は、それ自体の屈折率が1.45以下、特に1.42以下、さらに1.40以下であるものが好ましい。屈折率が1.45を越えるフッ素含有共重合体を用いた場合には、得られるフッ素系塗料により形成される薄膜が反射防止効果の小さいものとなり、十分に良好な反射防止膜を形成することができない場合が生ずる。

【 0 0 2 6 】本発明において用いられる重合性化合物は、光重合開始剤の存在下または非存在下で活性エネルギー線が照射されることにより、または熱重合開始剤の存在下で加熱されることにより、付加重合を生ずるエチレン性不飽和基を有する化合物である。

【 0 0 2 7 】このような重合性化合物の具体例としては、例えば次の(a)～(v)に挙げるものを使用することができる。

【 0 0 2 8 】(a) スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1, 1-ジフェニルスチレン、p-メトキシスチレン、N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ビニルピリジンなどの芳香族ビニル化合物類；

(b) (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル類；

(c) メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*sec*-ブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、*n*-アミル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-(*n*-プロポキシ)エチル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル類；

(d) 2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル (メタ) アクリレートなどのフッ素含有 (メタ) アクリル酸エステル類；

(e) クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル類；

(f) 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル類；

(g) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールの (メタ) アクリル酸モノエステル類；

(h) シアノエチル (メタ) アクリレート、シアノプロピル (メタ) アクリレートなどのシアノ基含有 (メタ) アクリル酸エステル類；

(i) 2-フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸アリーロキシアルキルエステル類；

(j) メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリプロピレングリコールなどのアルコキ

シポリアルキレングリコールの (メタ) アクリル酸モノエステル類；

(k) フェノキシポリエチレングリコール、フェノキシポリプロピレングリコールなどのアリーロキシポリアルキレングリコールの (メタ) アクリル酸モノエステル類；

(l) エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコールの (メタ) アクリル酸ジエステル類；

(m) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール (アルキレングリコール単位数が例えば 2~23 のもの) の (メタ) アクリル酸ジエステル、両末端ヒドロキシポリブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソブレン、両末端ヒドロキシブタジエン-アクリロニトリル共重合体、両末端ヒドロキシポリカプロラクトンなどの両末端に水酸基を有する重合体の (メタ) アクリル酸ジエステル類；

(n) グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールアルカン (アルカンの炭素数は例えば 1~3 である。)、テトラメチロールアルカン (アルカンの炭素数は例えば 1~3 である。)、ペンタエリスリトールの如き 3 価以上の多価アルコールの (メタ) アクリル酸ジエステル、(メタ) アクリル酸トリエステルまたは (メタ) アクリル酸テトラエステルなどの (メタ) アクリル酸オリゴエステル類；

(o) 3 価以上の多価アルコールのポリアルキレングリコール付加物の (メタ) アクリル酸トリエステルまたは (メタ) アクリル酸テトラエステルなどの (メタ) アクリル酸オリゴエステル類；

(p) 1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-ベンゼンジオール、1, 4-ジヒドロキシエチルベンゼンなどの環式多価アルコールの (メタ) アクリル酸オリゴエステル類；

(q) ポリエステル (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、アルキド樹脂 (メタ) アクリレート、シリコーン樹脂 (メタ) アクリレート、スピラン樹脂 (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸オリゴエステルプレポリマー類；

(r) (メタ) アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などの不飽和カルボン酸類；

(s) イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸の如き不飽和多価カルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノプロピルエステル、モノブチルエステル、モノヘキシルエステル、モノオクチルエステルなどの遊離カルボキシル基含有エステル類；

(t) イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸の如き不飽和多価カルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジブチルエステル、ジヘキシルエステル、ジオクチルエステルなどの多価エステル類；

(u) (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ) アクリルアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ) アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ) アクリルアミド、N,N'-エチレンビス(メタ) アクリルアミド、N,N'-ヘキサメチレンビス(メタ) アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミドなどの不飽和アミド類；

(v) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類。

【0029】以上のうち、好ましい重合性化合物は、エチレン性不飽和基を1分子中に3以上、特に4以上、さらには4~15含有するものである。このような重合性化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ) アクリレート、「U-15HA」(商品名、新中村化学社製)などを挙げることができる。

【0030】さらに、これらの化合物のうち、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレートが特に好ましい。

【0031】用いる重合性化合物が、エチレン性不飽和基を1分子中に3個以上含有するものである場合には、得られるフッ素系樹脂組成物は、特に、基材に対する密着性および基材の表面の耐傷性などの機械的特性がきわめて良好な薄膜を形成するものとなる。

【0032】重合性化合物の使用量は、フッ素含有共重合体100重量部に対して30~150重量部、好ましくは35~100重量部、特に好ましくは40~70重量部である。

【0033】この重合性化合物の使用割合が過小である

と、得られる塗料によって形成される薄膜は、基材に対する密着性が低いものとなり、一方、使用割合が過大であると、形成される薄膜は屈折率の高いものとなって良好な反射防止効果を得ることが困難となる。

【0034】本発明の光学機能性フィルムに使用されるフッ素系樹脂組成物においては、フッ素含有共重合体および重合性化合物を含む重合体形成成分の合計量におけるフッ素含有割合が30~55重量%、特に35~50重量%であることが好ましい。このような条件が満足される場合には、本発明の目的及び効果をさらに十分に達成する薄膜を確実に形成することができる。フッ素含有割合が過大であるフッ素系樹脂組成物によって形成される薄膜は、基材に対する密着性が低いものとなる傾向と共に、基材の表面の耐傷性などの機械的特性が若干低下するものとなり、一方、フッ素含有割合が過小であるフッ素系樹脂組成物により形成される薄膜は、屈折率が大きいものとなって反射防止効果が低下する傾向が生じる。

【0035】本発明の光学機能性フィルムに使用される溶剤は、当該フッ素系樹脂組成物の塗布性及び形成される薄膜の基材に対する密着性の点から、760ヘクトパスカルの圧力下における沸点が50~200℃の範囲内のものが好ましい。

【0036】このような溶剤の具体例としては、例えばアセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸第二アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチルなどのケトン類またはカルボン酸エステル類よりなる溶剤を挙げることができる。これらの溶剤は単一でも2成分以上の混合物でもよく、さらに上記に例示したもの以外の溶剤を、樹脂組成物の性能が損なわれない範囲で加えることもできる。

【0037】溶剤の使用量は、フッ素含有共重合体と重合性化合物との合計量100重量部に対して、通常200~1000重量部、好ましくは1000~1000重量部、特に好ましくは1200~4000重量部である。

【0038】溶剤の使用量をこの範囲とすることにより、フッ素系樹脂組成物の粘度の大きさを、樹脂組成物として好ましい塗布性が得られる0.5~5cps(25℃)、特に0.7~3cps(25℃)の範囲のものとすることが容易であり、その結果、当該フッ素系樹脂組成物により、可視光線の反射防止膜として実用上好適な均一で塗布ムラのない厚さ100~200nmの薄膜を容易に形成することができ、しかも基材に対する密着

性が特に優れた薄膜を形成することができる。

【0039】本発明の光学機能性フィルムに使用されるフッ素系樹脂組成物は、含有される重合性化合物のエチレン性不飽和基が重合反応することによって硬化するのであり、従って、当該樹脂組成物が塗布されて形成された塗膜に対し、当該重合性化合物を重合反応させる硬化処理が施されて固体状の薄膜が形成される。

【0040】このような硬化処理の手段として、当該フッ素系樹脂組成物の塗膜に活性エネルギー線を照射する手段または塗膜を加熱する手段が利用され、これにより、本発明が目的とする硬化状態の薄膜を確実にかつ容易に形成することができるので、実際上きわめて有利であり、薄膜形成操作の点においても便利である。

【0041】本発明の光学機能性フィルムに使用されるフッ素系樹脂組成物を活性エネルギー線の照射によって硬化処理する場合において、活性エネルギー線として電子線を用いるときは、当該フッ素系樹脂組成物には特に重合開始剤を添加することなしに、所期の硬化処理を行うことができる。

【0042】また、硬化処理のための活性エネルギー線として、紫外線あるいは可視光線の如き光線を用いる場合には、当該活性エネルギー線の照射を受けて分解して例えばラジカルを発生し、それによって重合性化合物の重合反応を開始させる光重合開始剤がフッ素系樹脂組成物に添加される。

【0043】このような光重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジル、またはBTTBとキサンチン、チオキサンチン、

クマリン、ケトクマリン、その他の色素増感剤との組合せなどを挙げるができる。

【0044】これら光重合開始剤のうち、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル-1-ブタノンなどが好ましく、さらに好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル-1-ブタノンなどを挙げるができる。

【0045】さらに、硬化処理のために加熱手段が利用される場合には、加熱により例えばラジカルを発生して重合性化合物の重合を開始させる熱重合開始剤がフッ素系樹脂組成物に添加される。

【0046】熱重合開始剤の具体例としては、例えばベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーアセート、クミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などを挙げることができる。

【0047】本発明の光学機能性フィルムに使用されるフッ素系樹脂組成物における光重合開始剤または熱重合開始剤の添加量は、フッ素含有共重合体と重合性化合物との合計100重量部に対し、通常、0.5~10重量部、好ましくは1~8重量部、特に好ましくは2~7重量部である。この添加量が10重量部を越えると樹脂組成物の取り扱い並びに形成される薄膜の機械的強度などに悪影響を及ぼすことがあり、一方、添加量が0.5重量部未満では硬化速度が小さいものとなる。

【0048】本発明の光学機能性フィルムに使用されるフッ素系樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の目的および効果が損なわれない範囲において、各種添加剤、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物から成る増感剤もしくは重合促進剤；エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、シリコ

ーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーあるいはオリゴマー；フェノチアジン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの重合禁止剤；その他にレベリング剤、漏れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、無機充填剤、樹脂粒子、顔料、染料などを配合することができる。

【0049】他の層：本発明のタイプI及びタイプIIの光学機能性フィルムにおいて、透明基材フィルムと低屈折率層との間の1層以上の他の層において、低屈折率層と直接接している他の層の屈折率は、低屈折率微粒子の屈折率よりも高く、かつ透明プラスチック基材フィルムの屈折率よりも高くすることが好ましい。このような屈折率を持つ層構成とすることにより、反射防止効果を高め、他の層と接する層の間の界面の反射を防ぐことができる。この低屈折率層と直接接している他の層の屈折率は、好ましくは1.60以上である。

【0050】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムにおいては、他の層のうち、低屈折率層に直接接する層との界面から該他の層の内部にかけて屈折率1.60以上の微粒子が極在化して固定されているため、微粒子が樹脂中に分散されている場合に比べ微粒子を多量に使用することなく、少量で微粒子の機能を発現し易いという利点が生じ、さらに、微粒子が他の層中に埋め込まれているため、他の層の上に微粒子層を形成するよりも、微粒子と他の層との密着性が良いという効果がある。

【0051】また、本発明のタイプIIの光学機能性フィルムにおいて、他の層のうち、微粒子が存在していない部分の他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率よりも高い屈折率とすることが、透明基材フィルムと他の層との間の界面の反射を防止するために好ましい。

【0052】低屈折率層との界面から該他の層の内部にかけて極在化して固定されている屈折率1.60以上の微粒子は、その光学膜厚が、 $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450\text{ nm} < \lambda < 600\text{ nm}$) であることが反射防止効果を上げるために好ましい。

【0053】他の層の屈折率を高める方法には、高屈折率を持つバインダー樹脂を他の層に使用するか、他の層の屈折率より高い屈折率を持つ高屈折率微粒子を他の層に添加するか、高屈折率微粒子層を他の層中に極在化させるか、或いはこれらの方法を併用して行う。

【0054】前記高屈折率微粒子を他の層中に添加する方法又は他の層中に極在化させる方法に用いられる高屈折率の微粒子の例には、例えば、ZnO（屈折率1.90）、TiO₂（屈折率2.3～2.7）、CeO₂（屈折率1.95）、Sb₂O₃（屈折率1.71）、SnO₂、ITO（屈折率1.95）、Y₂O₃（屈折率1.87）、La₂O₃（屈折率1.95）、ZrO₂（屈折率2.05）、Al₂O₃（屈折率1.63）等が挙げられる。

【0055】これらの高屈折率微粒子のうち、ZnO、TiO₂、CeO₂、Sb₂O₃等を用いることにより、本発明の光学機能性フィルムにUV遮蔽効果がさらに付与されるので好ましい。また、アンチモンがドーパされたSnO₂、或いはITOを用いることにより、電子伝導性が向上し、帯電防止効果によるホコリの付着防止、或いは本発明の光学機能性フィルムをCRTに用いた場合の電磁波シールド効果が得られるので好ましい。高屈折率微粒子の粒径は、他の層を透明とするためには400nm以下であることが好ましい。特に、反射防止性を付与するにはMgF₂やSiO₂等の低屈折率微粒子やSb₂O₃、ZnO、ITO、SnO₂、TiO₂等の高屈折率微粒子が使用される。

【0056】微粒子層に使用される微粒子には、200nm以下の超微粒子で、紫外線遮断性、導電性、帯電防止性、反射防止性等の機能を有するものが挙げられる。

【0057】これらの機能性を有する微粒子は、その表面がカップリング剤で疎水化処理されていてもよく、このような疎水化処理により微粒子表面への疎水性基の導入が行われるので、電離放射線硬化型樹脂に馴染みやすくなり、電離放射線硬化型樹脂との結合がより強固となる。このようなカップリング剤には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミナ系カップリング剤等が用いられる。そのカップリング剤の添加量は0（0を含まず）～30重量部、望ましくは0（0を含まず）～10重量部である。

【0058】また、微粒子がMgF₂のように表面が不活性な場合、予めSiO₂ゾルを添加し、微粒子の表面をSiO₂でコーティングした後、カップリング剤で処理してもよい。このようなSiO₂の皮膜処理により、微粒子の表面に親水性基を多く導入させることができ、その後のカップリング剤での処理により疎水性基を確実に多く導入でき、したがって、微粒子が樹脂へさらに馴染みやすくなり結合性が増す。

【0059】前記高屈折率を持つバインダー樹脂には、①芳香環を含む樹脂、②F以外のハロゲン化元素、例えば、Br、I、Cl等を含む樹脂、③S、N、P等の原子を含む樹脂等があげられ、これらの少なくとも一つの条件を満足する樹脂が高屈折率となるために望ましい。前記①の樹脂の例には、ポリスチレン等のスチロール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルカルバゾール、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。前記②の樹脂の例には、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。前記③の樹脂の例には、ポリビスフェノールSグリシジルエーテル、ポリビニルピリジン等が挙げられる。

【0060】他の層に用いることができる樹脂には、透明性のあるものであればどのような樹脂（例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂）でも

使用することができる。しかしながら、本発明の光学機能性フィルムにおいて、低屈折率層を形成する樹脂に、電離放射線硬化型樹脂が混入されているので、他の層の樹脂に電離放射線硬化型樹脂を使用した場合には、各塗膜の硬化を電離放射線により同時に硬化できるという利点がある。

【0061】他の層にハード性能を付与するためには、或いは複数層の他の層のうちある層にハード性能を付与するためには、層の厚みは0.5 μ m以上、好ましくは、3 μ m以上とすることにより、硬度を維持することができ、ハード性能を付与することができる。

【0062】なお、本発明において、「ハード性能を付与する」とは、JIS K5400で示される鉛筆硬度試験で、H以上の硬度を与えることをいう。

【0063】また、他の層の硬度をより向上させるために、そのバインダー樹脂には、反応硬化型樹脂、即ち、熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。前記熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が使用され、これらの樹脂に必要な応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用する。

【0064】前記電離放射線硬化型樹脂には、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的分子量の低いポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ

(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0065】特に好適には、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物が用いられる。その理由は、ポリエステルアクリレートは塗膜が非常に硬くてハードコートを得るのに適しているが、ポリエステルアクリレート単独ではその塗膜は衝撃性が低く、脆く

なるので、塗膜に耐衝撃性及び柔軟性を与えるためにポリウレタンアクリレートを併用する。ポリエステルアクリレート100重量部に対するポリウレタンアクリレートの配合割合は30重量部以下とする。この値を越えると塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0066】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0067】他の層に、特に、屈曲性を付与するためには、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を10重量部以上100重量部以下含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、電離放射線硬化型樹脂にポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物を使用した場合には、使用する溶剤乾燥型樹脂にはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、また相溶性の点において有利である。

【0068】また、透明基材フィルムとして、特にトリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂を用いるときには、電離放射線硬化型樹脂に含ませる溶剤乾燥型樹脂には、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。

【0069】その理由は、上記のセルロース系樹脂に溶媒としてトルエンを使用した場合、透明基材フィルムであるトリアセチルセルロースの非溶解性の溶剤であるトルエンを用いるにもかかわらず、透明基材フィルムにこの溶剤乾燥型樹脂を含む樹脂組成物の塗布を行っても、透明基材フィルムと塗膜樹脂との密着性を良好にすることができ、しかもこのトルエンは、透明基材フィルムであるトリアセチルセルロースを溶解しないので、透明プラスチック基材フィルムの表面は白化せず、透明性が保たれる利点があるからである。

【0070】他の層にバインダー樹脂として電離放射線

硬化型樹脂が使用される場合には、その硬化方法は通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線または紫外線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000 KeV、好ましくは100～300 KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0071】他の層に使用される前記した微粒子は、カップリング剤によりその表面に疎水性が付与されているもよい。

【0072】他の層が複数層ある場合にはそのうちの一つの層は、透明基材フィルムと接する接着剤層としてもよい。

【0073】微粒子層の形成方法：微粒子層の形成方法は、微粒子のゾル自体又は微粒子のゾルにバインダー樹脂を含有させたものを塗布して形成する。例えば、工程紙上に微粒子層を形成する場合には、バインダー樹脂を使用しなくても、微粒子自身の持つ結着作用により形成することができるが、その結着作用が弱いような場合には必要に応じて、バインダー樹脂を混合使用してもよい。そのバインダー樹脂の量は、微粒子がバインダー樹脂中に完全に埋没されない程度の量とすることが、微粒子の表面が露出された状態で微粒子相互が結着されるので、微粒子の機能性を発現するのに、特に、反射防止膜に利用する場合に好ましい。

【0074】このようなバインダー樹脂には、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、電離放射線硬化型樹脂等の一般的なものが用いられるが、本発明における低屈折率層に電離放射線硬化型樹脂が含まれているので、この低屈折率層との密着性を考慮すると電離放射線硬化型樹脂が望ましく、その電離放射線硬化型樹脂は溶剤乾燥半硬化型樹脂であることが望ましい。また、このようなバインダー樹脂に着色剤を混入してもよい。

【0075】透明基材フィルム：本発明の光学機能性フィルムの透明基材フィルムに適した材料は、透明性のあるフィルムであればよく、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が使用できるが、特に、トリアセチルセルロースフィルム、及び一軸延伸ポリエステルが透明性に優れ、光学

的に異方性が無い点で好適に用いられる。その厚みは、通常は8 μm～1000 μm程度のものが好適に用いられる。

【0076】光学機能性フィルムの製造方法：本発明の前記タイプIの光学機能性フィルムについての製造方法には、次の5つの製造方法が挙げられる。

【0077】前記タイプIの光学機能性フィルムの、一番目の製造方法は、(1)透明基材フィルム上に、直接又は他の層を介して、(2)樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(3)得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーし、(4)得られたフルキュアー又はハーフキュアーされた塗膜上に、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200 nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満(好ましくは1.45以下)の塗膜を形成し、(5)前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする。

【0078】図4は上記タイプIの光学機能性フィルムの、一番目の製造方法を示すフロー図である。図4

(a)は、透明基材フィルム1上に、接着剤層、機能性材料を含んだ層等を介すか、介さずして、他の層2を形成した状態である。図4(b)は、他の層2の塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーする状態を示す。図4

(c)は、他の層2上に本発明に使用される低屈折率層用樹脂組成物を塗布して低屈折率層3を形成した状態を示す。図4(d)は、溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の層2の塗膜を含めてフルキュアーする状態を示す。

【0079】前記タイプIの光学機能性フィルムの、二番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用する方法であり、(1)工程紙上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、(2)前記工程で得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をハーフキュアー又はフルキュアーさせ、(3)得られたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上又は透明基材フィルム上の何れか一方に接着剤層を形成し、(4)前記接着剤層を介して、工程紙上の塗膜側を内側にして工

工程紙と透明基材フィルムをラミネートした後、該工程紙を剥離し、(5) 前記透明基材フィルム上に形成されたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上に、フッ化ビニリデン 30~90 重量%及びヘキサフルオロプロピレン 5~50 重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60~70 重量%であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30~150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満 (好ましくは 1.45 以下) の塗膜を形成し、(6) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする。

【0080】図5は、上記タイプIの光学機能性フィルムの、二番目の製造方法のフロー図である。図5(a)は、工程紙5上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して、他の層2の塗膜を形成した状態である。図5(b)は、他の層2の塗膜に加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を完全に硬化させた状態を示す。図5(c)は、他の層2側或いは透明基材フィルム1側の何れかに接着剤層6を設け、接着剤層6を介して工程紙5上の他の層2と透明基材フィルム1をラミネートしている状態を示す。図5(d)は、ラミネート物から工程紙5を剥離している状態を示す。図5(e)は、他の層2上にさらに本発明に使用される低屈折率層用樹脂組成物を塗布して低屈折率層3の塗膜を設け、加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の層2の塗膜を含めてフルキュアーしている状態を示す。

【0081】前記タイプIの光学機能性フィルムの、三番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用しない方法であり、(1) 工程紙上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも、高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、(2) 一方、透明基材フィルムを用意し、前記工程紙上の塗膜側を内側にして工程紙と透明基材フィルムをラミネートし、(3) 得られたラミネート物をハーフキュアー又はフルキュアーさせた後、前記工程紙を剥離し、(4) 前記透明基材フィルム上に形成されたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上に、フッ化ビニリデン 30~90 重量%及びヘキサフルオロプロピレン 5~50 重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60~70 重量%であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30~150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥さ

せて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満の塗膜を形成し、(5) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする。

【0082】前記タイプIの光学機能性フィルムの、四番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用する方法であり、(1) 工程紙上に、フッ化ビニリデン 30~90 重量%及びヘキサフルオロプロピレン 5~50 重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60~70 重量%であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30~150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満 (好ましくは 1.45 以下) の塗膜を形成し、(2) 得られた塗膜を未硬化状態のまま、又は塗膜を加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーさせ、(3) 得られた塗膜上に、樹脂組成物の屈折率が、最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも高い、樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、(4) 前記工程で得られた塗膜に加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜も含めフルキュアーさせ、(5) 工程紙上に形成されたフルキュアーされた塗膜上、又は別に用意した透明基材フィルム上の何れか一方に接着剤層を形成し、

(6) 前記接着剤層を介して、工程紙上の塗膜側を内側にして工程紙と透明基材フィルムをラミネートした後、工程紙を剥離することを特徴とする。

【0083】図6は、上記タイプIの光学機能性フィルムの、四番目の製造方法のフロー図である。図6(a)は、工程紙5上に、本発明に使用される低屈折率層用樹脂組成物を塗装して、低屈折率層3の塗膜を形成し、塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーしている状態を示す。図6(b)は、この低屈折率層3上に、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率を持つ樹脂組成物を塗工して、他の層2の塗膜を形成し、さらに該塗膜をフルキュアーしている状態を示す。図6(c)は、工程紙5上に形成された低屈折率層3及び他の層2と、透明基材フィルム1とを接着剤層6を介してラミネートした状態を示す。図6(d)は、ラミネート物から工程紙5を剥離している状態を示す。

【0084】前記タイプIの光学機能性フィルムの、五番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用しない方法であり、(1) 工程紙上に、

フッ化ビニリデン 30～90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5～50 重量% を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60～70 重量% であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30～150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満（好ましくは 1.45 以下）の塗膜を形成し、

(2) 得られた塗膜を未硬化状態のまま、又は塗膜を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーさせ、(3) 得られた塗膜上に、樹脂組成物の屈折率が最終製品としての光学機能性フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下層に直接接する層の屈折率よりも高い樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、(4) 別に透明基材フィルムを用意し、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上の塗膜を内側にしてラミネートした後、工程紙を剥離することを特徴とする。

【0085】本発明の前記タイプIIの光学機能性フィルムについての製造方法には、次の6つの製造方法が挙げられる。

【0086】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、前記一番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用する方法であり、(1) 工程紙上に、溶剤で希釈した低屈折率樹脂組成物を用いて塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満の低屈折率層を形成し、

(2) 得られた低屈折率層を未硬化状態のまま、又は低屈折率層を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってハーフキュアー又はフルキュアーさせ、(3) 得られた低屈折率層上に、屈折率 1.60 以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600$ nm) となるように形成し、(4) 得られた微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を形成し、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って、この塗膜を他の塗膜の硬化も含めてフルキュアーし、(5) 得られた工程紙に形成されたフルキュアーされた樹脂層上に接着剤層を形成するか、又は別に用意した透明基材フィルムに接着剤層を形成して、(6) 前記接着剤層を介して、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上に形成された樹脂層を内側にしてラミネートした後、工程紙を剥離することを特徴とする。

【0087】図7は、本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、一番目の製造方法のフロー図である。図7

(a) は、工程紙5上に、本発明で使用する低屈折率樹脂組成物の薄膜である低屈折率層3が塗布により形成され、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーした状態を示す。図7(b) は、この低屈折率層3上に微粒子7を主体とした微粒子層4を形成した状態を示す。図7(c) は、

この微粒子層4上に樹脂を塗布して他の層2の塗膜を形成し、この塗膜をフルキュアーしている状態を示す。図7(d) は、前記(c) で得られたフィルムの他の層2側と、透明基材フィルム1とを接着剤層6を介してラミネートした状態を示す。図7(e) は、ラミネート物から工程紙5を剥離している状態を示す。

【0088】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、前記二番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用しない方法であり、(1) 工程紙上に、溶剤で希釈した低屈折率樹脂組成物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満の低屈折率層を形成し、

(2) 得られた低屈折率層を未硬化状態のまま、又は低屈折率層を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってハーフキュアー又はフルキュアーさせ、(3) 得られた低屈折率層上に、屈折率 1.60 以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600$ nm) となるように形成し、(4) 一方、透明基材フィルム上に樹脂を主体とする塗膜を形成し、(5) 前記工程紙上に形成された低屈折率層及び微粒子層と、前記透明基材フィルム上の樹脂層が接するように工程紙と透明基材フィルム両者を圧着してラミネートすることにより、微粒子層を樹脂層中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、(6) 得られたラミネート物に対して加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って他の塗膜の硬化も含めてフルキュアーし、次いで工程紙を剥離して低屈折率層及び高屈折率微粒子層を転写することを特徴とする。

【0089】図8は、本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、二番目の製造方法のフロー図である。図8

(a) は、工程紙5上に、本発明で使用する低屈折率樹脂組成物の薄膜である低屈折率層3が塗布により形成され、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーした状態を示す。図8(b) は、この低屈折率層3上に微粒子7を主体とした微粒子層4を形成した状態を示す。図8(c) は、透明基材フィルム1を用意し、この透明基材フィルム1上に樹脂を主体とした塗膜（他の層2）を形成した状態である。図8(d) は、前記(c) で得られた透明基材フィルム1上の他の層2側と、工程紙5上の微粒子層4側とを合わせてラミネートし、他の塗膜2の硬化も含めてフルキュアーしている状態を示す。微粒子層4は他の層2中に完全に埋没するか又は微粒子層4の一部が埋没している。図8(e) は、ラミネート物から工程紙5を剥離している状態を示す。

【0090】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、三番目の製造方法であり、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用しない方法であり、(1) 工程紙上に、溶剤で希釈した低屈折率樹脂組成物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜であって且つ屈折率 1.60 未満の低屈折率層を形成し、

(2) 得られた低屈折率層を未硬化状態のまま、又は低屈折率層を加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってハーフキュアー又はフルキュアーさせ、(3) 得られた低屈折率層上に、屈折率 1.60 以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、(4) 得られた微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を形成し、(5) 別に透明基材フィルムを用意し、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上に形成された樹脂層を内側にしてラミネートし、

(6) 得られたラミネート物に対して、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って他の塗膜の硬化も含めてフルキュアーし、次いで工程紙を剥離することを特徴とする。

【0091】図9は、本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、三番目の製造方法のフロー図である。図9

(a) は、工程紙5上に、本発明で使用する低屈折率樹脂組成物の薄膜である低屈折率層3が塗布により形成され、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーした状態を示す。

図9(b) は、この低屈折率層3上に微粒子7を主体とした微粒子層4を形成した状態を示す。図9(c) は、この微粒子層4上に樹脂を塗布して樹脂を主体とする他の層2の塗膜を形成している状態を示し、この塗膜は未だフルキュアーされていない。図9(d) は、前記

(c) で得られた工程紙5上の他の層2側と、別に用意した透明基材フィルム1とを合わせてラミネートし、他の層の硬化も含めてフルキュアーしている状態を示す。図9(e) は、ラミネート物から工程紙5を剥離している状態を示す。

【0092】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの前記一番目～三番目の製造方法において使用される低屈折率樹脂組成物は、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物であることが、屈折率1.60未満、好ましくは1.45以下の十分に低い屈折率を実現でき、またその樹脂組成物が溶剤溶解性であるので膜厚が200nm以下の十分に薄い薄膜とすることができ、しかもこの低屈折率樹脂組成物により製造された低屈折率層は耐擦傷性で透明性に優れているので、特に好適に使用できる。

【0093】本発明の前記タイプIIの光学機能性フィルム、四番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用しない方法であり、(1) 工程紙上に、屈折率1.60以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、(2) 一方、透明基材フィルム上に、樹脂を主体とする塗膜を形成し、(3) 前記工程紙上に形成さ

れた上記微粒子層と、前記透明基材フィルム上に形成された樹脂層が接するように前記工程紙と前記透明基材フィルムを圧着してラミネートすることにより、微粒子層を樹脂層中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、(4) 得られたラミネート物に対して加熱処理及び／又は電離放射線処理を行ってこの塗膜をフルキュアー又はハーフキュアーし、(5) 得られたフルキュアー又はハーフキュアーされたラミネート物から工程紙を剥離して微粒子層を透明基材フィルムに転写し、(6) 転写された層上に、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚200nm以下の薄膜であって且つ屈折率1.60未満(好ましくは1.45以下)の塗膜を形成し、(7) 前記溶剤を乾燥させた塗膜に、加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜を含めてフルキュアーさせることを特徴とする。

【0094】図10は本発明のタイプIIの光学機能性フィルム、四番目の製造方法のフロー図である。図10(a) は、工程紙5上に、屈折率1.60以上の微粒子層4を形成したものを、透明基材フィルム1上に樹脂を塗布して他の層2が形成された上に、微粒子層4が他の層2内に埋め込まれるようにして圧着してラミネートしようとする状態を示す。図10(b) はラミネートされた状態である。図10(b) において、微粒子層4は、他の層2内に完全に埋没されていてもよく、また、微粒子層4の一部が他の層2から露出していてもよい。図10(c) は、そのラミネート物から工程紙5を剥離している状態である。図10(d) は、微粒子層4の上に、本発明で使用する低屈折率樹脂組成物の薄膜である低屈折率層3が塗布により形成された状態を示す。

【0095】本発明のタイプIIの光学機能性フィルム、五番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用する方法であり、(1) 工程紙上に、屈折率1.60以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600 \text{ nm}$) となるように形成し、(2) 得られた工程紙上に形成された前記微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を前記微粒子層の膜厚以上となるように形成して、前記微粒子層を該塗膜中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、(3) 得られた塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線処理を行って、ハーフキュアー又はフルキュアーし、(4) 得られたハーフキュアー又はフルキュアーされた塗膜上に接着剤層を形成するか、又は別に用意した透明基材フィルムに接着剤層を形成し、(5) 前記接着剤層を介して、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上に形成された樹脂層を内側にしてラミネートした後、該工程紙を剥

離して樹脂層及び微粒子層を透明基材フィルムに転写し、(6) 転写された層上に、フッ化ビニリデン 30 ~ 90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5 ~ 50 重量% を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60 ~ 70 重量% であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30 ~ 150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜で且つ屈折率 1.60 未満 (好ましくは 1.45 以下) の塗膜を形成し、加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の塗膜も含めてフルキュアーさせることを特徴とする。

【0096】図 11 は、本発明のタイプ II の光学機能性フィルムの、五番目の製造方法のフロー図である。図 11 (a) は、工程紙 5 上に微粒子層 4 を形成し、さらにその上に他の層 2 を形成し、フルキュアー又はハーフキュアーしている状態を示す。図 11 (b) は、この工程紙 5 上の他の層 2 側、或いは透明基材フィルム 1 側の何れか一方に接着剤層 6 を形成し、接着剤層 6 を介して両フィルムをラミネートした状態を示す。図 11 (c) は、接着剤層 6 のフルキュアー後に工程紙 5 を剥離している状態を示す。図 11 (d) は、さらに微粒子層 4 上に、本発明で使用する低屈折率層用樹脂組成物の薄膜である低屈折率層 3 が塗布により形成され、加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜をフルキュアーされた状態を示す。

【0097】本発明のタイプ II の光学機能性フィルムの、六番目の製造方法は、透明基材フィルムと他の層との接着に接着剤を使用しない方法であり、(1) 工程紙上に、屈折率 1.60 以上の微粒子層を光学膜厚が $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ ($450 < \lambda < 600$ nm) となるように形成し、(2) 得られた工程紙上に形成された前記微粒子層上に、樹脂を主体とする塗膜を前記微粒子層の膜厚以上となるように形成して、前記微粒子層を該塗膜中に埋没させるか又は微粒子層の一部を埋没させ、(3) 別に透明基材フィルムを用意し、前記工程紙と前記透明基材フィルムを工程紙上の塗膜を内側にしてラミネートし、(4) 前記ラミネート物に対して加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜をハーフキュアー又はフルキュアーした後、工程紙を剥離して樹脂層及び微粒子層を透明基材フィルム上に転写し、(5) 転写された層上に、フッ化ビニリデン 30 ~ 90 重量% 及びヘキサフルオロプロピレン 5 ~ 50 重量% を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が 60 ~ 70 重量% であるフッ素含有共重合体 100 重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30 ~ 150 重量部からなる樹脂組成物の溶剤混合物を塗布し、溶剤を乾燥させて膜厚 200 nm 以下の薄膜で且つ屈折率 1.60 未満 (好ましくは 1.45 以下) の塗膜を形成し、加熱処理及び/又は電離放射線処理を行って該塗膜を他の

塗膜も含めてフルキュアーさせることを特徴とする。

【0098】上記の各光学機能性フィルムの製造方法において、塗膜を形成した後にハーフキュアーとし、さらに塗膜を形成する意義は、各塗膜間の密着性を増加させるためである。

【0099】上記の各光学機能性フィルムの各製造方法において、特に、微粒子層が他の層中に完全に埋没しておらず、微粒子層の一部が他の層から露出している光学機能性フィルムを製造するためには、他の層に用いる樹脂の粘度、該樹脂の種類、該樹脂の表面張力、さらには、微粒子の粒径、該微粒子の充填率、他の層に用いる樹脂と微粒子との濡れ性等を考慮することによって、達成することができる。

【0100】具体的には、他の層に用いる樹脂の粘度が高く、或いは塗工時に指触乾燥性 (後述) を有するもの (指触乾燥状態のこと) を選択することにより、微粒子の一部が露出しやすい。又、その他、該樹脂の表面張力が低いものを選択するか、微粒子の粒径が小さく、充填率が高いものを選択することによってもいい。また、該樹脂と該微粒子を選択するにあたり、濡れ性が悪いものを選択することによってもよい。

【0101】工程紙：離型フィルムとも呼ばれ、一般的にシート上にシリコン、フッ素、アクリルメタクリンなど離型処理を施したもの、または、未処理のものが使用される。その表面は平滑でも凹凸を有していてもよく、凹凸を有している場合、最終製品の表面に凹凸が形成されるので、得られる光学機能性フィルムに、反射防止効果又は防眩効果を付与することができる。

【0102】ハーフキュアー：本発明の透明機能性フィルムの製造方法において、ハーフキュアーとは、次の a. 電離放射線硬化型樹脂半架橋型ハーフキュアー、b. 電離放射線硬化型樹脂・熱硬化型樹脂 (又は熱可塑性樹脂) ブレンド型ハーフキュアー、及び c. 溶剤乾燥型・ハーフキュア型複合ハーフキュアーが挙げられる。

【0103】a. 電離放射線硬化型樹脂半架橋型ハーフキュアー

通常の電離放射線硬化型樹脂を用いて塗布し、塗膜に紫外線又は電子線等の電離放射線の照射条件を調整して半架橋を行うことにより形成されるハーフキュアーの状態をいう。

【0104】b. 電離放射線硬化型樹脂・熱硬化型樹脂 (又は熱可塑性樹脂) ブレンド型ハーフキュアー
電離放射線硬化型樹脂に、熱硬化型樹脂又は熱可塑性樹脂を混合して樹脂組成物を塗布し、熱硬化型樹脂を用いた場合、塗膜に熱を加えることにより形成されるハーフキュアーの状態をいう。

【0105】c. 溶剤乾燥型・ハーフキュア型複合ハーフキュアー

通常の電離放射線硬化型樹脂に溶剤を加えたものを塗布し、溶剤を乾燥させることによって形成される塗膜に、

さらに電離放射線を照射してハーフキュアする状態をいう。このハーフキュアの状態は、特開平 1 - 2 0 2 4 9 号公報に説明されている半硬化状態と同じである。

【0106】指触乾燥状態：本発明の二番目の透明機能性フィルムを製造するにあたっては、機能性微粒子層の一部をハードコート層から露出させる必要がある。そのためには、塗工されたハードコート層用樹脂組成物の塗膜が指触乾燥状態のときにはその粘度が高いため、機能性微粒子層を接触させることにより、機能性微粒子層の全部がハードコート層内に完全に埋没せずに機能性微粒子層の一部が露出するようになる。また、ハードコート層と機能性微粒子層の密着性がよくなるという利点がある。

【0107】このハードコート層用樹脂組成物の塗膜を指触乾燥状態とするためには、①指触乾燥性を有する電離放射線硬化型樹脂を使用する方法、及び②電離放射線硬化型樹脂に粘着性を有する樹脂を混入する方法が挙げられる。

【0108】上記の①指触乾燥性を有する電離放射線硬化型樹脂を使用する方法には、例えば、次の（イ）、（ロ）に示す指触乾燥性を有する電離放射線硬化型樹脂を使用することができる。

【0109】（イ）ガラス転移温度が 0 ~ 2 5 0 ℃ のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。

【0110】具体的には次に列挙した単量体を重合又は共重合させたものに対し、後述する a) ~ d) の方法によりラジカル重合性不飽和基を導入した樹脂である。

【0111】水酸基を有する単量体：例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等がある。

【0112】カルボキシル基を有する単量体：例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等がある。

【0113】エポキシ基を有する単量体：例えば、グリシジル（メタ）アクリレート等がある。

【0114】アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等がある。

【0115】アミノ基を有する単量体：（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等がある。

【0116】スルホン基を有する単量体：2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等がある。

【0117】イソシアネート基を有する単量体：2, 4

ートルエンジイソシアネートと 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの 1 モル対 1 モルの付加物などのジイソシアネートと活性水素を有するラジカル共重合体の付加物等がある。

【0118】さらに、共重合体のガラス転移温度を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記に列挙した各単量体と次に示す化合物を共重合させることができる。このような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、g t-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0119】上記の各単量体を重合、もしくは共重合させたものに対して、次の a) ~ d) の方法により、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、紫外線硬化型樹脂又は電子線硬化型樹脂等の電離放射線硬化型樹脂が得られる。

【0120】a) 水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体などを縮合反応させる。

【0121】b) カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

【0122】c) エポキシ基、イソシアネート基又はアジリジニル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体又はカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

【0123】d) 水酸基又はカルボキシル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体又はアジリジニル基を有する単量体又はジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の 1 モル対 1 モルの付加物を付加反応させる。

【0124】上記反応を行うには、微量のヒドロキノンなどの重合禁止剤を加え、乾燥空気を送りながら行うことが望ましい。

【0125】（ロ）融点が常温（20℃）~ 2 5 0 ℃ であり、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂。

【0126】具体的には、ステアリルアクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、トリアクリルイソシアネート、シクロヘキサジオール（メタ）アクリレート、スピログリコールジアクリレート、スピログリコール（メタ）アクリレート等がある。

【0127】上記の②の電離放射線硬化型樹脂に粘着性を有する樹脂を混入する方法に使用される粘着性を有する樹脂は、電離放射線硬化型樹脂に粘性を付与するものである。一般的には、粘着剤と電離放射線硬化型樹脂との混合物から形成することできるが、電離放射線硬化型樹脂が未架橋状態で液状ではなく且つ粘着性を有してい

ればそのまま使用することができる。特に、塗膜の硬度を高く保つためにはポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等の熱可塑性樹脂が、電離放射線硬化型樹脂への粘性の付与のために好適に使用できる。

【0128】その他、電離放射線硬化型樹脂への粘性付与に適した樹脂には、従来公知の粘着テープや粘着シールに使用されているものでもよく、例えば、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム等のゴム系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル／酢酸ビニル共重合系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩素化オレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等に適当な粘着付与剤、例えば、ロジン、ダンマル、重合ロジン、部分水添ロジン、エステルロジン、ポリテルペン系樹脂、テルペン変性体、石油系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、フェノール系樹脂、クマロンーインデン系樹脂を適宜添加したもの、さらに必要に応じて軟化剤、充填剤、老化防止剤等を添加したものが挙げられる。

【0129】電離放射線硬化型樹脂に対する粘着性を有する樹脂の混合割合は、電離放射線硬化型樹脂が100重量部に対して、50重量部以下とすることが、塗膜を指触乾燥状態とする目的のためには好ましい。

【0130】本発明の光学機能性フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この反射防止フィルムは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0131】偏光板及び液晶表示装置：本発明の光学機能性フィルムは、偏光素子にラミネートすることによって、反射防止性の改善された偏光板とすることができ、この偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマールフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレンー酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等を用いることができる。このラミネート処理にあたって接着性を増すため及び静電防止のために、光学機能性フィルムの基材フィルムが例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行う。このケン化処理はトリアセチルセルロースフィルムにハードコートを施す前または後のどちらでもよい。

【0132】図12に本発明の光学機能性フィルムが使用された偏光板の一例を示す。図中14は反射防止性を有する本発明の光学機能性フィルムであり、該光学機能性フィルム14が偏光素子11上にラミネートされており、一方、偏光素子11の他面にはトリアセチルセルロースフィルム(略：TACフィルム)12がラミネートされている。また偏光素子11の両面に本発明の光学機能性フィルム14がラミネートされてもよい。

【0133】図13に本発明の光学機能性フィルムが使用された液晶表示装置の一例を示す。液晶表示素子13上に、図12に示した偏光板、即ち、TACフィルム／偏光素子／光学機能性フィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされており、また液晶表示素子13の他方の面には、TACフィルム／偏光素子／TACフィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされている。なお、STN型の液晶表示装置には、液晶表示素子と偏光板との間に、位相差板が挿入される。

【0134】

【実施例】

【実施例1】離型フィルム(MC-19：商品名、麗光製、表面にアクリルーメラミン処理が施されている)上に屈折率1.90のZnO超微粒子分散液(ZS-300：商品名、住友セメント製、粒径10nm)と屈折率1.53の電子線硬化型樹脂(HN-5A：商品名、三菱油化製)を重量比で45：1の割合で配合した溶液を膜厚72nm/dryになるように塗工した。

【0135】一方、トリアセチルセルロースフィルム上に屈折率1.50の電離放射線硬化型樹脂(EXG：商品名、大日精化工業製)を膜厚5μm/dryになるように塗工し、このフィルムの樹脂面を上記超微粒子面とラミネートし、得られたラミネートフィルムに対して電子線を2Mrad照射して樹脂をハーフキュアした。上記ラミネートフィルムから離型フィルムを剥離し、この剥離面に屈折率1.43の電離放射線硬化型フッ素系樹脂(KZ：商品名、日本合成ゴム製)〔即ち、フッ化ビニリデン60重量部、ヘキサフルオロプロピレン20重量部、テトラフルオロエチレン20重量部からなるフッ素含有共重合体60重量部に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40重量部を混合してなる電離放射線硬化型フッ素系樹脂組成物〕を膜厚100nm/dryになるように塗工し、電子線を2Mrad照射して、下層の樹脂を含め樹脂層をフルキュアした。

【0136】このようにして得られた反射防止フィルムの全光線透過率は95.3%であり、550nmの反射率は0.3%であった。また、鉛筆硬度は2H、耐スチールウール試験の結果は250g荷重で10回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1mm角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所を5回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0137】【実施例2】離型フィルム(MC-19：商品名、麗光製、表面にアクリルーメラミン処理が施されている)上に屈折率1.43の電離放射線硬化型フッ素系樹脂(KZ：商品名、日本合成ゴム製)を膜厚100nm/dryになるように塗工し、電子線を1Mrad照射して樹脂をハーフキュアした。

【0138】この樹脂層上に屈折率1.90のZnO超微粒子分散液(ZS-300：商品名、住友セメント製、粒径10nm)と屈折率1.53の電子線硬化型樹

脂 (HN-5A: 商品名、三菱油化製) を重量比で 45:1 の割合で配合した溶液を膜厚 72 nm/dry になるように塗工した。

【0139】上記の方法で形成された超微粒子膜上に屈折率 1.50 の電離放射線硬化型樹脂 (EXG: 商品名、大日精化工業製) を膜厚 3 μ/dry になるように塗工し、電子線を 5 Mrad 照射し、下層の樹脂を含め全樹脂層をフルキュアードした。この硬化樹脂層上に接着剤 (タケラック: 商品名、武田薬品製、硬化剤: 14% 添加) を 4 μ/dry になるように塗工し、屈折率 1.49 のトリアセチルセルロースフィルム (FFUV-80: 商品名、富士フィルム製、膜厚 80 μ) とラミネートし、40℃で3日間エージングした後、離型フィルムを剥離した。

【0140】このようにして得られた反射防止フィルムの全光線透過率は 95.3% であり、550 nm の反射率は 0.3% であった。また、鉛筆硬度は 2H、耐スチールウール試験の結果は 250 g 荷重で 10 回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1 mm 角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所を 5 回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0141】【実施例 3】離型フィルム (MC-19: 商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている) 上に屈折率 1.90 の ZnO 超微粒子分散液 (ZS-300: 商品名、住友セメント製、粒径 10 nm) と屈折率 1.53 の電子線硬化型樹脂 (HN-5A: 商品名、三菱油化製) を重量比で 45:1 の割合で配合した溶液を膜厚 72 nm/dry になるように塗工した。

【0142】上記超微粒子膜上に屈折率 1.50 の電離放射線硬化型樹脂 (EXG: 商品名、大日精化工業製) を膜厚 3 μ/dry になるように塗工し、電子線を 2 Mrad 照射し、樹脂層をハーフキュアードした。

【0143】この樹脂層上に接着剤 (タケラック: 商品名、武田薬品製、硬化剤: 14% 添加) を 4 μ/dry になるように塗工し、屈折率 1.49 のトリアセチルセルロースフィルム (FFUV-80: 商品名、富士フィルム製、膜厚 80 μ) とラミネートし、40℃で3日間エージングした後、離型フィルムを剥離した。

【0144】この剥離面に屈折率 1.43 の電離放射線硬化型フッ素系樹脂 (KZ: 商品名、日本合成ゴム製) を膜厚 100 nm/dry になるように塗工し、電子線を 2 Mrad 照射して、下層の樹脂を含め樹脂層をフルキュアードした。

【0145】このようにして得られた反射防止フィルムの全光線透過率は 95.3% であり、550 nm の反射率は 0.3% であった。また、鉛筆硬度は 2H、耐スチールウール試験の結果は 250 g 荷重で 10 回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1 mm 角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所

を 5 回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0146】【実施例 4】屈折率 1.49 のトリアセチルセルロースフィルム (FFUV-80: 商品名、富士フィルム製、膜厚 80 μ) 上に屈折率 1.90 の ZnO 超微粒子分散液 (ZS-300: 商品名、住友セメント製、粒径 10 nm) と屈折率 1.53 の電子線硬化型樹脂 (HN-5A: 商品名、三菱油化製) を重量比で 2:1 の割合で配合した溶液 (屈折率 1.65) を膜厚 4 μ/dry になるように塗工し、電子線を 2 Mrad 照射し、樹脂をハーフキュアードした。

【0147】この樹脂層上に屈折率 1.43 の電離放射線硬化型フッ素系樹脂 (KZ: 商品名、日本合成ゴム製) を膜厚 100 nm/dry になるように塗工し、電子線を 2 Mrad 照射して、下層の樹脂を含め全樹脂層をフルキュアードした。

【0148】このようにして得られた反射防止フィルムの全光線透過率は 94.7% であり、550 nm の反射率は 1.0% であった。また、鉛筆硬度は 2H、耐スチールウール試験の結果は 250 g 荷重で 10 回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1 mm 角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所を 5 回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0149】【実施例 5】屈折率 1.49 のトリアセチルセルロースフィルム (FFUV-80: 商品名、富士フィルム製、膜厚 80 μ) 上に、屈折率 1.90 の ZnO 超微粒子分散液 (ZS-300: 商品名、住友セメント製、粒径 10 nm) と屈折率 1.53 の電子線硬化型樹脂 (HN-5A: 商品名、三菱油化製) を重量比で 2:1 の割合で配合した溶液 (屈折率 1.65) を膜厚 4 μ/dry になるように塗工し、電子線を 2 Mrad 照射し、樹脂を完全硬化した。

【0150】この樹脂層上に接着剤 (タケラック: 商品名、武田薬品製、硬化剤: 14% 添加) を 4 μ/dry になるように塗工し、トリアセチルセルロースフィルム (FFUV-80: 商品名、富士フィルム製、膜厚 80 μ) とラミネートし、40℃で3日間エージングした後、離型フィルムを剥離した。この剥離面に屈折率 1.43 の電離放射線硬化型フッ素系樹脂 (KZ: 商品名、日本合成ゴム製) を膜厚 100 nm/dry になるように塗工し、電子線を 2 Mrad 照射して、樹脂層を硬化した。

【0151】このようにして得られた反射防止フィルムの全光線透過率は 94.7% であり、550 nm の反射率は 1.0% であった。また、鉛筆硬度は 2H、耐スチールウール試験の結果は 250 g 荷重で 10 回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1 mm 角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所を 5 回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0152】【実施例 6】離型フィルム (MC-19: 商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施さ

10

20

30

40

50

れている)上に屈折率の1.90 ZnO超微粒子分散液(ZS-300:商品名、住友セメント製、粒径10 nm)を膜厚100 nm/dryになるように塗工し、電子線を2 Mrad照射し、樹脂をハーフキュアした。

【0153】この樹脂層上に屈折率1.90のZnO超微粒子分散液(ZS-300:商品名、住友セメント製、粒径10 nm)と屈折率1.53の電子線硬化型樹脂(HN-5A:商品名、三菱油化製)を重量比で2:1の割合で混合した屈折率1.65の樹脂を膜厚3 μ/dryになるように塗工し、電子線を5 Mrad照射して樹脂を完全に硬化した。

【0154】この樹脂層上に接着剤(タケラック:商品名、武田薬品製、硬化剤:14%添加)を4 μ/dryになるように塗工し、屈折率1.49のトリアセチルセルロースフィルム(FFUV-80:商品名、富士フィルム製、膜厚80 μ)とラミネートし、40℃で3日間エージングした後、離型フィルムを剥離した。

【0155】このようにして得られた反射防止フィルムの全光線透過率は94.7%であり、550 nmの反射率は1.0%であった。また、鉛筆硬度は2H、耐ステールウール試験の結果は250 g荷重で10回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1 mm角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所を5回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0156】〔実施例7〕離型フィルム(MC-19:商品名、麗光製、表面にアクリルメタクリン処理が施されている)上に屈折率1.43の電離放射線硬化型フッ素系樹脂(KZ:商品名、日本合成ゴム製)を膜厚100 nm/dryになるように塗工し、電子線を2 Mrad照射して樹脂をハーフキュアした。

【0157】この樹脂層上に屈折率1.90のZnO超微粒子分散液(ZS-300:商品名、住友セメント製、粒径10 nm)と屈折率1.53の電子線硬化型樹脂(HN-5A:商品名、三菱油化製)を重量比で45:1の割合で配合した溶液を膜厚72 nm/dryになるように塗工する。

【0158】この超微粒子層上に屈折率1.90のZnO超微粒子分散液(ZS-300:商品名、住友セメント製、粒径10 nm)と屈折率1.53の電子線硬化型樹脂(HN-5A:商品名、三菱油化製)を重量比で2:1の割合で混合した屈折率1.65の樹脂を膜厚3 μ/dryになるように塗工し、電子線を5 Mrad照射して樹脂を完全に硬化した。

【0159】この樹脂層上に接着剤(タケラック:商品名、武田薬品製、硬化剤:14%添加)を4 μ/dryになるように塗工し、屈折率1.49のトリアセチルセルロースフィルム(FFUV-80:商品名、富士フィルム製、膜厚80 μ)とラミネートし、40℃で3日間エージングした後、離型フィルムを剥離した。

【0160】このようにして得られた反射防止フィルム

の全光線透過率は95.8%であり、550 nmの反射率は0.1%であった。また、鉛筆硬度は2H、耐ステールウール試験の結果は250 g荷重で10回ラビングしても傷つかなかった。また、密着性試験については、1 mm角のごばん目を入れ、透明粘着テープで同一箇所を5回急速剥離後、塗膜の剥離は無かった。

【0161】

【発明の効果】本発明の光学機能性フィルムに用いられる低屈折率層用の樹脂組成物は、十分に低い屈折率であり、溶剤溶解性で十分な薄膜とすることができ、形成される薄膜は耐擦傷性を持つので、本発明により得られる光学機能性フィルムは反射防止性に優れ、耐擦傷性に優れており、しかも本発明の光学機能性フィルムは塗装により形成することができるので、その製造は簡単な方法で行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のタイプIの光学機能性フィルムの断面図である。

【図2】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの断面図である。

【図3】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの断面図である。

【図4】本発明のタイプIの光学機能性フィルムの、一番目の製造方法を示すフロー図である。

【図5】本発明のタイプIの光学機能性フィルムの、二番目の製造方法のフロー図である。

【図6】本発明のタイプIの光学機能性フィルムの、四番目の製造方法のフロー図である。

【図7】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、一番目の製造方法のフロー図である。

【図8】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、二番目の製造方法のフロー図である。

【図9】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、三番目の製造方法のフロー図である。

【図10】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、四番目の製造方法のフロー図である。

【図11】本発明のタイプIIの光学機能性フィルムの、五番目の製造方法のフロー図である。

【図12】本発明の光学機能性フィルムが使用された偏光板の一例を示す。

【図13】本発明の光学機能性フィルムが使用された液晶表示装置の一例を示す。

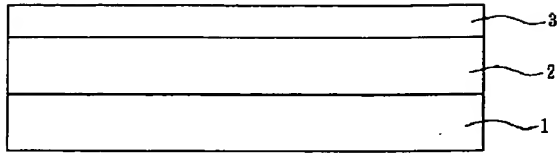
【符号の説明】

- 1 透明基材フィルム
- 2 他の層
- 3, 10 低屈折率層
- 4 微粒子層
- 5 工程紙
- 6 接着剤層
- 7 微粒子

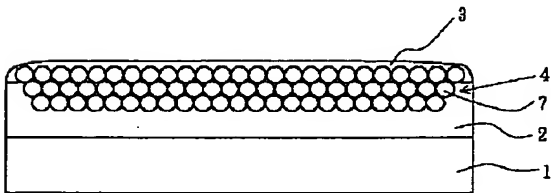
41

- 8 TACフィルム
 9 高屈折率ハードコート層
 11 偏光素子

【図 1】



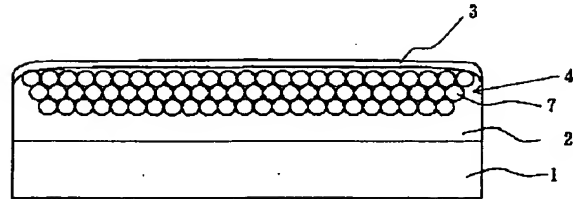
【図 3】



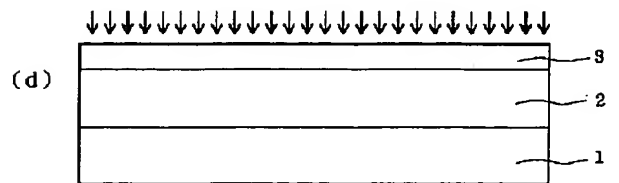
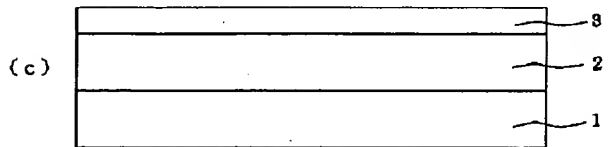
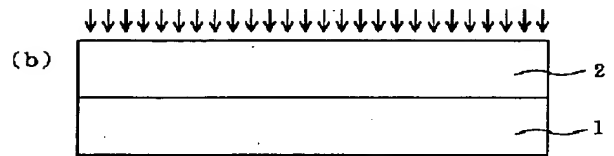
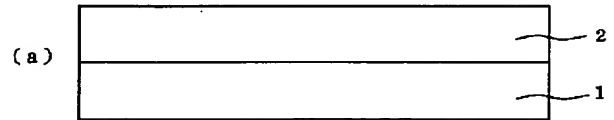
42

- 12 TACフィルム
 13 液晶表示素子
 14 光学機能性フィルム

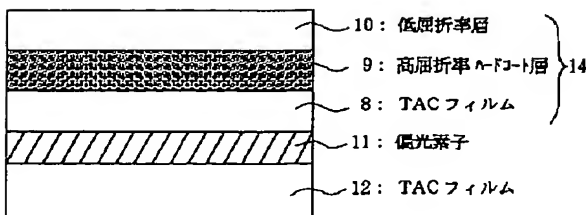
【図 2】



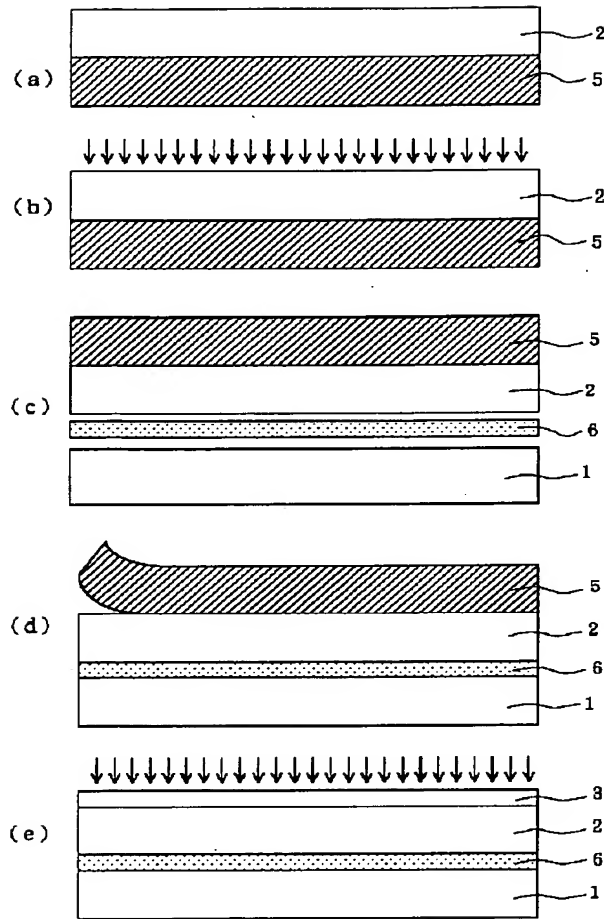
【図 4】



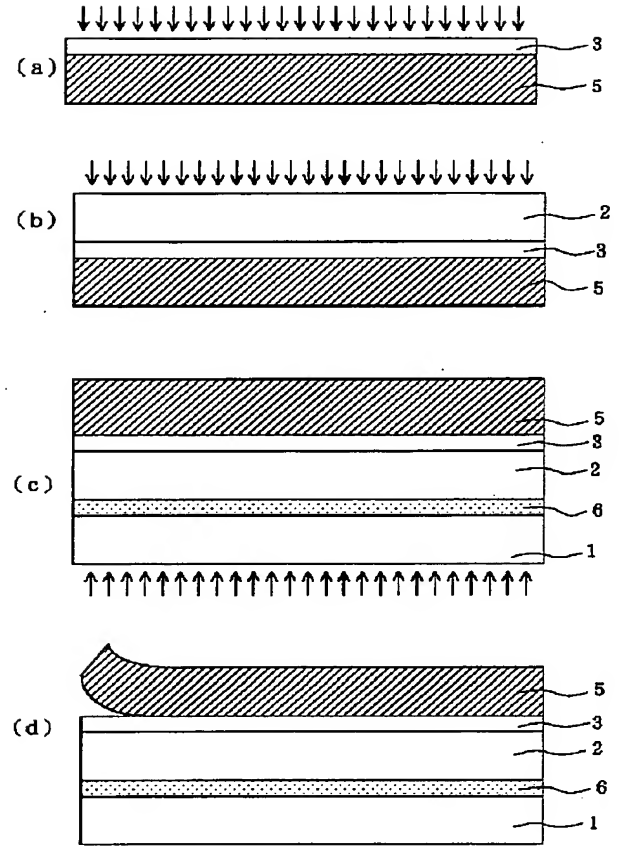
【図 12】



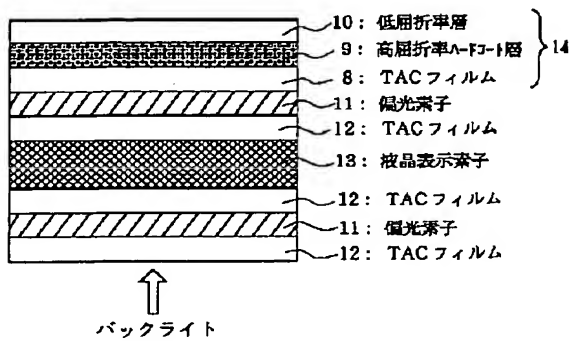
【図 5】



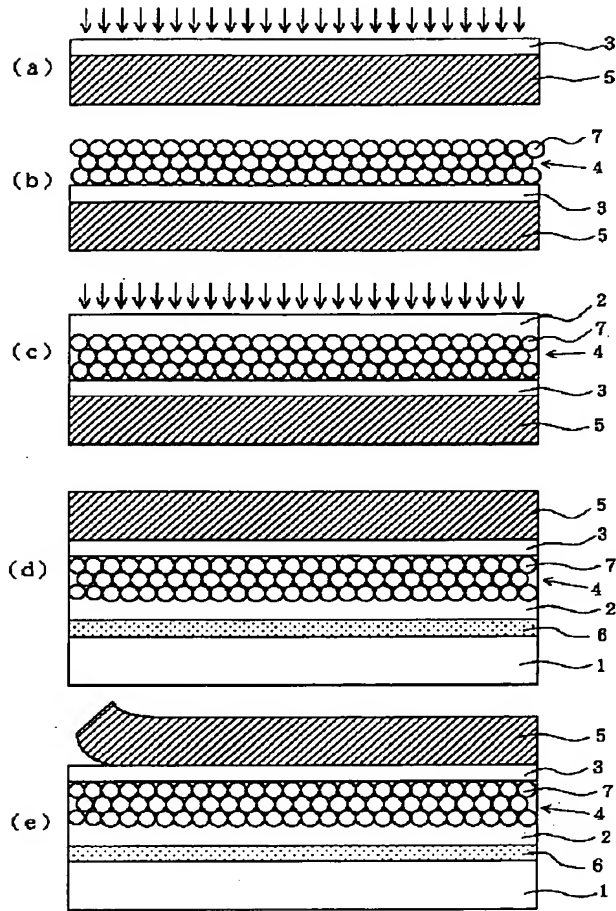
【図 6】



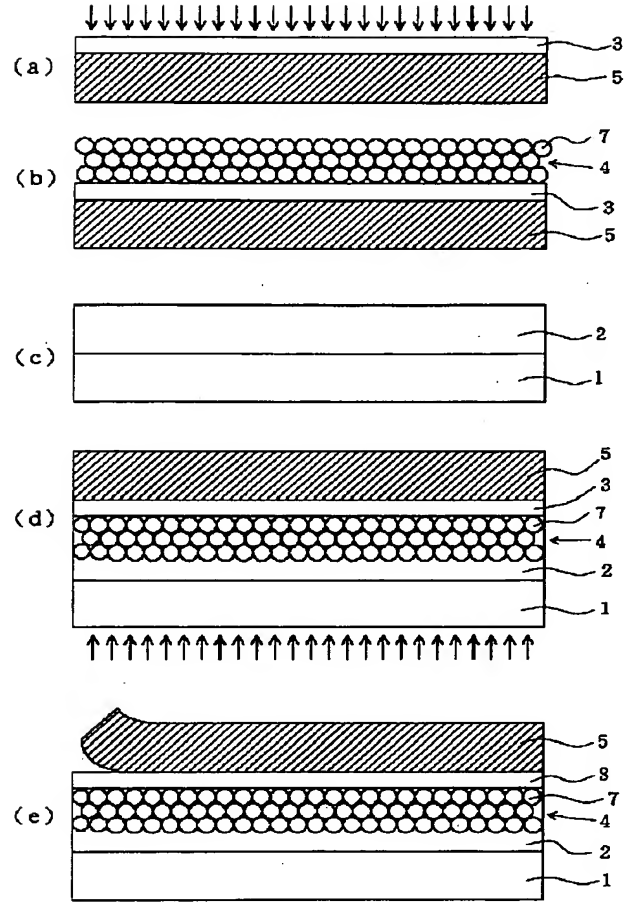
【図 13】



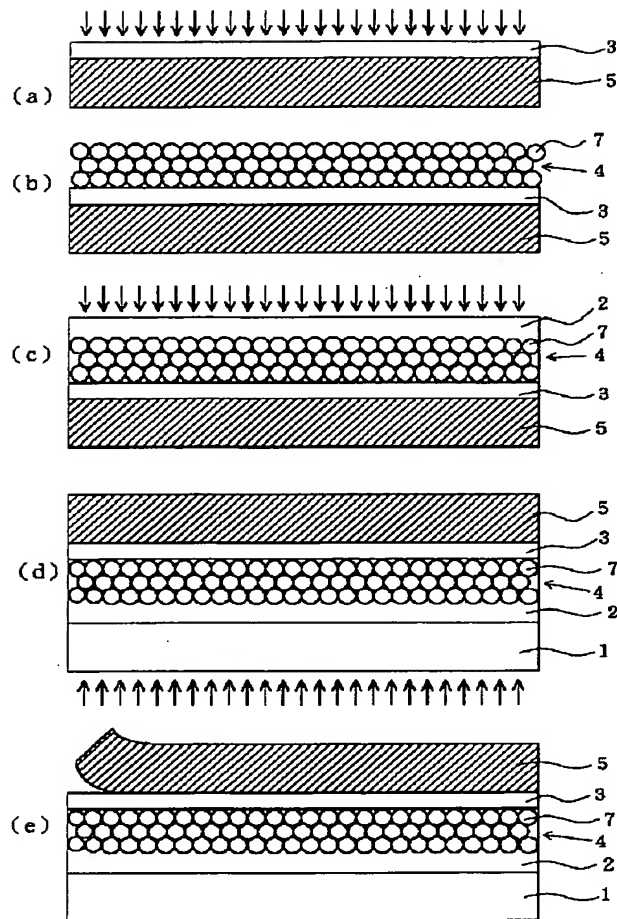
【 図 7 】



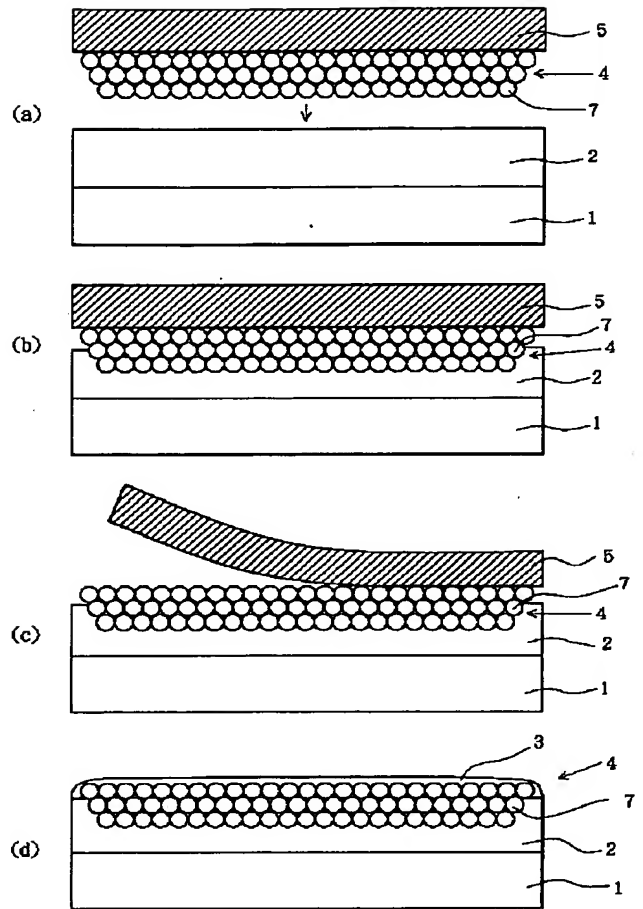
【 図 8 】



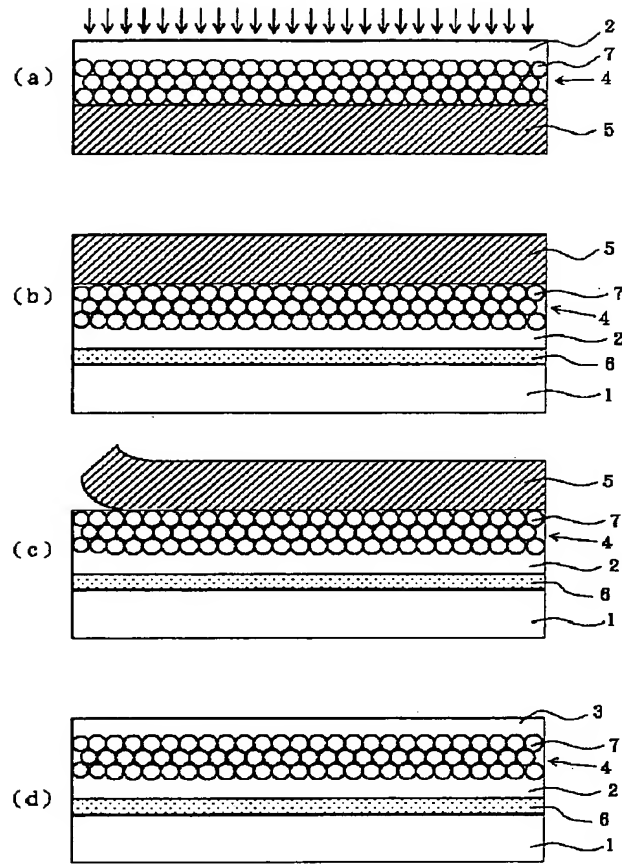
【圖 9】



【圖 10】



【 図 1 1 】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.